

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-307716  
 (43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl.

B01M 4/02  
 B01G 9/058  
 B01M 4/04  
 B01M 4/62  
 B01M 10/40  
 // B01M 6/16

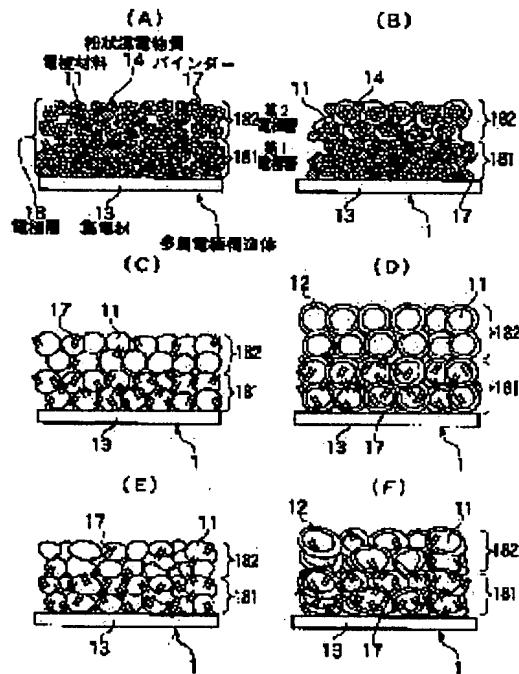
(21)Application number : 2001-040475

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC  
 ITOCHU CORP  
 (72)Inventor : SATO TAKAYA  
 SHIMIZU TATSUO

(30)Priority

Priority number : 2000038744 Priority date : 16.02.2000 Priority country : JP

(54) MULTILAYER ELECTRODE STRUCTURE, BATTERY USING THE SAME, ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR, AND THEIR MANUFACTURING METHODS



(57)Abstract:  
 PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a multilayer electrode structure, a battery, and an electrical double layer capacitor, which have a good adhesion and a low resistance.  
 SOLUTION: A first electrode layer, which is arranged to be in contact with a collector material of a multilayer electrode structure, a battery using the same structure and an electrical double layer capacitor, and a second electrode layer arranged on the first electrode layer have different compositions of matter or different compounding ratios from each other.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-307716

(P2001-307716A)

(43) 公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51) Int. C1.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\*(参考)

H 01 M 4/02  
H 01 G 9/058  
H 01 M 4/04  
4/62  
10/40

H 01 M 4/02  
4/04  
4/62  
10/40  
6/16

B  
A  
Z  
Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L

(全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-40475 (P2001-40475)

(71) 出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(22) 出願日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(71) 出願人 000000147

伊藤忠商事株式会社

大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

(31) 優先権主張番号 特願2000-38744 (P2000-38744)

(72) 発明者 佐藤貴哉

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清紡  
績株式会社東京研究センター内

(32) 優先日 平成12年2月16日 (2000.2.16)

(74) 代理人 100082418

弁理士 山口 朔生 (外1名)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

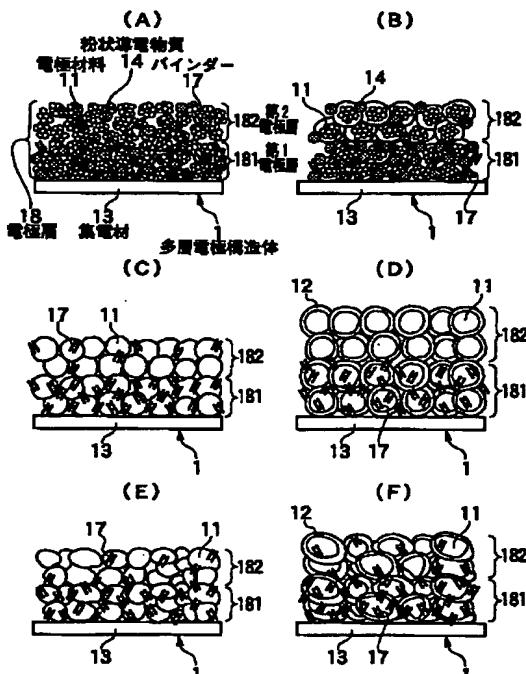
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層電極構造体、それを用いた電池、電気二重層キャパシター及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 付着性がよく、抵抗が低い多層電極構造体、電池及び電気二重層キャパシターを得ること。

【解決手段】 集電材に接して配置された第1電極層と、第1電極層上に配置された第2電極層は、異なった物質組成或は異なる配合比とする多層電極構造体、この多層電極構造体を使用した電池、及び電気二重層キャパシター。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、

集電材に接して配置された第1電極層と、第1電極層上に配置された第2電極層は、異なった物質組成或は異なる配合比とすることを特徴とする多層電極構造体。

【請求項2】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料とを有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、

集電材に接して配置された第1電極層のバインダーは、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、接着力が強いことを特徴とする多層電極構造体。

【請求項3】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体であって、

集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、導電率が高いことを特徴とする多層電極構造体。

【請求項4】請求項1～請求項3のいずれかに記載の多層電極構造体において、

少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体。

【請求項5】請求項1～請求項3のいずれかに記載の多層電極構造体において、

第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体。

【請求項6】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池であって、

集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電池。

【請求項7】請求項6に記載の電池であって、

電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質と接する電極層に使用することを特徴とする電池。

【請求項8】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターであって、

集電材に接して配置された第1電極層は、第1電極層上に配置された第2電極層に比べ、バインダーの接着力が強く、導電率が高いことを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項9】請求項8に記載の電気二重層キャパシターであって、

電解質と同一の、又は親和性の高いバインダーを電解質

と接する電極層に使用することを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項10】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、

高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、

第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項11】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、

高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層に塗布し乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、

第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項12】請求項10又は請求項11に記載の多層電極構造体の製造方法であって、

第2電極層の高分子バインダーより結合力が強くなるように高分子バインダーと電極物質と溶剤とを混合した混合物を第2電極層の上に塗布して乾燥して第3電極層を作成して多層に電極層を積層することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項13】請求項10～請求項12のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法において、

少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項14】請求項10～請求項13のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法であって、

第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項15】請求項10～請求項13のいずれかに記載の多層電極構造体の製造方法であって、

第1電極層の粉状導電物質は、支持電解塩を含有することを特徴とする多層電極構造体の製造方法。

【請求項16】少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池の製造方法であって、



なるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層に塗布し乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、多層電極構造体の製造方法であって、第2電極層の高分子バインダーより結合力が強くなるように高分子バインダーと電極物質と溶剤とを混合した混合物を第2電極層の上に塗布して乾燥して第3電極層を作成して多層に電極層を積層することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、前記多層電極構造体の製造方法において、少なくとも1層の電極層の電極材料は、イオン導電性ポリマーで被着してあることを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、前記多層電極構造体の製造方法であって、第1電極層以外の少なくとも1層の電極層の高分子バインダーは、フィブリル化し易いバインダーポリマーを使用することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、多層電極構造体の製造方法であって、第1電極層の粉状導電物質は、支持電解塩を含有することを特徴とする多層電極構造体の製造方法、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電池の製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電池の製造方法、又は、少なくとも高分子物質からなるバインダーと電極材料と粉状導電物質を有する電極層を集電材上に多層に積層した多層電極構造体を電極とし、電極間に電解質を配置した電気二重層キャパシターの製造方法であって、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を集電材に塗布し乾燥して第1電極層を形成し、高分子バインダーと電極物質と溶剤と粉状導電物質とを含む混合物を第1電極層の上に塗布して乾燥して第2電極層を形成して多層に電極層を積層し、第1電極層の結合力が第2電極層の結合力より強くなるように高分子バインダーを混合し、及び、第1電極層の導電率が第2電極層の導電率より高導電率になるように粉状導電物質を混合することを特徴とする電気二重層キャパシターの製造方法に

ある。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0006】<イ>多層電極構造体

多層電極構造体は、電解質を電極間に介在させた電気部品の電極に使用するものである。電気部品が電池の場合、多層電極構造体は、電解質のイオンとの間で電気の受け渡しができるものである。電気部品が電気二重層キャパシターの場合、多層電極構造体は、表面積の大きな高表面積材料と電解質との間で電気二重層を形成するものである。

【0007】図1に幾つかの多層電極構造体の例を示す。図1(A)は、電池の正電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活性物質と粉状導電物質14とバインダー17(即ち、接着剤、結着剤)からなる電極層18が付着した電極構造体1である。電極層18は、多層になっており、図面では第1電極層181と第2電極層182からなり、第1電極層181は、第2電極層182より粉状導電物質14とバインダー17の濃度を大きくしてある。粉状電極活性物質として、例えばLiCoO<sub>2</sub>が使用される。図1

(B)は、図1(A)の電極材料11をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。第1電極層181は、第2電極層182より粉状導電物質14の濃度を大きくしてある。図1

(C)は、電池の負電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活性物質とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造体1である。粉状電極活性物質として、例えば黒鉛粉末が使用される。第1電極層181は、第2電極層182よりバインダー17の濃度を大きくしてある。図1(D)

は、図1(C)の電極材料をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。図1(E)は、電極二重層キャパシターの電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である高表面積材料とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。高表面積材料として、例えば活性炭素が使用される。第1電極層181は、第2電極層182よりバインダー17の濃度を大きくしてある。図1(F)は、図1(E)の粉状活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12はバインダーの機能も有しているが、第1電極層181には、接着性を高めるためにバインダー17を混合してある。なお、イオン導電性ポリマーで被着した電極材料は、後で詳述する。

## 【0008】&lt;ロ&gt;多層電極

多層電極は、特性を異ならせて複数層を重ね合わせたものである。特性を異ならせる方法は、種々あり、第1図(A)～(F)の他に、配合される物質の配合比や種類を変えて行う。

【0009】図2(A)～(B)は、電極材料として粉状電極活物質を使用し、粉状電極活物質をイオン導電性ポリマー12で被着したものと被着しないものを第1電極層と第2電極層に用いた例である。図2(C)～(D)は、電極材料として活性炭を使用し、活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものと被着しないものを第1電極層と第2電極層に用いた例である。

【0010】また、第2電極層にバインダーとしてフィブリル化し易いバインダーポリマーを使用すると、バインダーの量が少なくて電極材料や粉状導電物質を結合することができる。ただ、フィブリル化し易いバインダーポリマーは、集電材には結合力が弱いので、第1電極層以外に使用する。

【0011】また、電極層に支持電解塩を含有させると、Liイオン密度が多くなり、Liイオンの伝達速度が速くなる。特に、第1電極層に入れると、第1電極層のLiイオンの移動が第2電極層に容易に伝達される。

【0012】また、多層電極構造体を電池や電気二重層キャパシターなどに使用する際、電解質に接する電極層には、この電解質と同じポリマー又は親和性の高いバインダーポリマーを使用すると良い。例えば、第2電極層の上に第3電極層を配置し、第3電極層に電解質と同じポリマー又は親和性の高いバインダーポリマーを使用すると良い。

【0013】また、集電材に強固に接着するバインダーポリマーを使用したり、各層毎に粉状導電性物質の種類を変えたり、粉状電極活物質の平均粒径を変えたり、イオン導電性のバインダーポリマーを使用したり、電解質として用いられるイオン導電性ポリマーを使用したり、種々の方法で多層の特性を変えることができる。

## 【0014】&lt;ハ&gt;多層電極構造体の製造方法

図3は、多層電極構造体の製造方法の例を示すものである。多層電極構造体1は、電極材料11、粉状導電物質14、バインダー17と溶剤19を混合器3で混合してスラリー化して混合物31とする。混合物31は、集電材13の表面に薄く塗布される。塗布する手段は、ドクターナイフアブリケータなどがある。塗布した混合物から溶剤を蒸発させ、乾燥させて、第1電極層181として集電材13に付着させて製造する。ここで、溶剤を蒸発させ、乾燥させる際、熱風加熱装置又は赤外線照射装置により集電材上の混合物31に熱風や赤外線を照射して行う。次に、第1電極層181の上に第2電極層182を同様にして形成する。なお、第2電極層を形成する場合、第1電極層の乾燥処理の前に行っても良い。

【0015】熱風加熱装置6は、例えば図4のように、

集電材13に塗布された電極層18からなる電極構造体をコンベア63により筐体62内に移動し、熱風吹出口61から電極層18に向けて熱風65を吹き付け、電極層18に含まれる溶剤を蒸発させる。熱風は、溶剤を筐体の出口64を通して外部へ移送される。

【0016】赤外線照射装置5は、例えば図5のよう

に、集電材13に塗布された電極層18を筐体54内にコンベア58で移動し、赤外線発生器51で発生された赤外線52を照射する。筐体54と赤外線発生器51との間に赤外線を透過する赤外線透過隔壁53を配置する。また、赤外線透過隔壁53は、蒸発した気体の種類や濃度などによって赤外線発生器51に問題が生じない場合などでは、配置しない。電極層18から蒸発した溶剤19は、赤外線透過隔壁53により赤外線発生器51とは遮断されている。筐体54内に充満した溶剤19は、濃度が高くなると濃度平衡に到り、蒸発が制限されるので、ファン56により筐体54内から溶剤回収器55へ吸引され、回収される。その際、筐体54内の気圧が外気圧と釣り合うために外気57が筐体54内へ供給され

るが、この外気57は、送風により溶剤19を蒸発させるためのものではなく、溶剤の濃度平衡を乱す程度でよく、流速は、筐体54の大きさにも依存するが、例えば0.5m/分以下で良い。なお、電極層18が集電材13の両面に塗布された場合、赤外線は、電極構造体1の両面から照射するとよい。

【0017】赤外線は、可視光に近い近赤外線から中赤外線更に電波に近い遠赤外線まで含むが、混合物を空気からの熱の伝搬で熱するのではなく、空気を殆ど介さず遠隔的に混合物を熱することができれば、どの様な赤外線を使用してもよい。遠赤外線は、近赤外線よりも混合物の内部に透過する率が高いので、内部を熱することが出来る。

【0018】溶剤19を蒸発させ、混合物31を乾燥させる手段として赤外線を使用すると、混合物31が乾燥してできた電極層18が集電材11に良く付着し、しかも、電極層18の抵抗が低くなった。図6は、集電材12に被着した混合物の溶剤19を蒸発させた際の混合物31内の状態を強調して示したものである。

【0019】図6(A)の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられる。まず、熱風65を混合物表面に当てるとき、混合物31の表面付近が熱風で急速に暖められ、表面付近の溶剤が活発に蒸発すると共に熱風65によって飛び去る。それにより、表面付近の溶剤が急速に蒸発し、それを補うように混合物内部や集電材付近の溶剤が表面付近に移動する。その際、溶剤に混合していたバインダーや粉状導電物質が溶剤と共に混合物31の表面付近へ運ばれる。その結果、混合物の集電材側のバインダーや粉状導電物質の濃度が薄くなる。

【0020】それに対して、本発明の図6(B)の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられ

る。まず、赤外線52を混合物表面に照射すると、赤外線52は、混合物内部まで透過し、混合物全体を熱する。それと共に、熱風を吹き付けないので、溶剤は、混合物の表面から徐々に蒸発する。そのため、バインダーや粉状導電物質14の濃度は、全体に均一となる。その結果、混合物31が乾燥して出来た電極層において、集電材付近のバインダー濃度が薄くならないため、電極層が集電材13に良く付着する。また、集電材付近の粉状導電物質濃度も薄くならないため、電極層全体の抵抗(インピーダンス)が低くなる。このような赤外線を用いることの効果は、多層で全体の厚さが厚い場合に特に有効である。

#### 【0021】<ニ>集電材

集電材13は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用される。

【0022】集電材13に密着した電極層18は、集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するには、例えば、図12のような密着装置4を行う。圧力ローラ41の間に混合物を塗布した集電材からなる電極構造体1を挟み、バックアップローラ42に圧力装置43で圧力を付与して回転することにより、電極層を集電材に密着することができる。

#### 【0023】<ホ>電池

電池は、図1(A)又は図1(B)の多層電極構造体を正電極にし、図1(C)又は図1(D)の多層電極構造体を負電極にし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。図1(B)の多層電極構造体を正電極とし、図1(D)の多層電極構造体を負電極とした電池の例を図\*

\*7に示す。図7(A)は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図7(B)は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一对の多層電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。

#### 【0024】<ヘ>電気二重層キャパシター

電気二重層キャパシターは、図1(E)の多層電極構造体を1対の電極とし、又は図1(F)の多層電極構造体を1対の電極とし、これらとの間に電解物質を配置した構成となる。図1(E)の多層電極構造体を用いた電気二重層キャパシターを図8(A)で示し、図1(F)の多層電極構造体を用いた電気二重層キャパシターを図8(B)で示す。図8(A)は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図8(B)は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一对の多層電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。

【0025】以下に、多層電極構造体の実施例を説明する。

#### 【0026】<イ>多層電極構造体の試料の製造

4種類の多層電極構造体の試料1~4について、熱風加熱と赤外線加熱の2種類の加熱方法で乾燥させ、それらの剥離強度とインピーダンスを測定した。各試料の多層の電極材料、粉状導電物質、バインダー、溶剤の材料及び割合は、表1に示す。試料の測定は、剥離強度とインピーダンスを測定した。その結果を、表2に示す。

#### 【0027】

#### 【表1】

試料	電極の物質組成(重量部)					
	電極層	電極材料	粉状導電物質 (カーボンブラック)	バインダー	電極厚さ	溶剤(重量部)
				ポリマーA1 テフロン PVDF		
1 第1	(活性炭)18		2	0.8	75	NMP(30)
第2	(活性炭)18		2	0.6	250	NMP(34)
2 第1	(活性炭)18		2	1.2	75	NMP(30)
第2	(活性炭)18		2	0.8 0.24	250	NMP(34)
3 第1	(活性炭)20		1		50	NMP(30)
第2	(活性炭)20			0.5	250	NMP(34)
4 第1	(LiCoO <sub>2</sub> )91		6	8	20	NMP(30)
第2	(LiCoO <sub>2</sub> )91		6		60	NEK(20)+NMP(10)
比較例1 第1	(活性炭)18		2	0.8 0.24	330	NMP(34)
比較例2 第1	(LiCoO <sub>2</sub> )91		6		80	NEK(20)+NMP(10)

【0028】

【表2】

試料	赤外線加熱			熱風加熱	
	乾燥強度	剥離強度	インピーダンス	剥離強度	インピーダンス
1	30V、1hr	a	0.1	b	0.5
2	30V、1hr	a	0.15	b	0.7
3	30V、1hr	a	0.7	b	6
4	30V、1hr	a	0.9	b	2.3
比較例1	30V、1hr	b	0.2	c	1.2
比較例2	30V、1hr	b	2	c	6

【0029】熱風加熱装置は、熱風吹出口から混合物の表面に熱風を当てる。熱風は、80～200℃程度の温度で15～25m／分程度の流速に制御される。

【0030】赤外線照射装置は、遠赤外線セラミックパネルヒーターPH-100、iPH100C（坂口電熱株式会社製）を使用した。全ての試料の赤外線の乾燥条件は、30V、1時間であった。

【0031】試料1は、キャバシタ用電極であり、第1電極層は、電極材料としてフェノール由来活性炭（関西化学（株）製）に粉状導電物質としてカーボンブラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。その後、バインダーとしてポリマーA1を添加し混合を行った。更に、溶剤としてNMP（Nメチルピロリドン）を加えて混合を行った。混合した後、ドクターナイフアブリケータにより集電体に塗布した。試料を赤外線又は熱風で乾燥させた。電極の厚さは7.5μであった。第2電\*

#### イオン導電性ポリマー原料（A1）

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業株製)	8.36
二官能性ポリオールの1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒NC-IM(三共エアプロダクツ株製)	0.03
合計	10

【0035】試料4は、電池の正電極用の電極構造体であり、第1電極層と第2電極層のどちらも、電極材料としてLiCoO<sub>2</sub>を、粉状導電物質としてカーボンブラックを使用する。第1電極は、バインダーとしてポリマーA1を添加し、第2電極は、PVDFを添加する。なお、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）は、フィブリル化し易いポリマーである。溶剤としては、第1電極層はNMP（Nメチルピロリドン）を、第2電極層はNMP（Nメチルピロリドン）とMEK（メチルエチルケト

\*極層は、ポリマーA1の割合を少なく、希釈溶媒の割合を多くして、第1電極層の上にはほぼ同様の方法で形成する。電極の厚さは250μであった。

【0032】試料2は、試料1とほぼ同様に製造し、試料2の第2電極層は、バインダーとしてポリマーA1に加えてテフロン（登録商標）を添加する。テフロンは、フィブリル化し易いポリマーである。

【0033】試料3は、キャバシタ用電極であり、試料1や試料2とほぼ同様に製造し、試料3の多層電極は、第1電極層と第2電極層のどちらも、カーボンブラックを添加しない。また、第1電極は、バインダーとしてポリマーA1を添加し、第2電極は、テフロンを添加する。なお、ポリマーA1は、イオン導電性ポリマー原料であり、表3に示す。

#### 【0034】

#### 【表3】

ン）を使用する。

【0036】表1の比較例1は、試料2の第1電極層を省いて第2電極層を厚くして一層とした例であり、表1の比較例2は、試料4の第1電極層を省いて第2電極層を厚くして一層とした例である。比較例1の場合、表2に示されるように、試料2に比べ、赤外線加熱でも熱風加熱でも、剥離強度は小さく、また、インピーダンスは大きくなっている。比較例2の場合、表2に示されるように、試料4に比べ、赤外線加熱でも熱風加熱でも、剥

離強度は小さく、また、インピーダンスは大きくなっている。このように、多層電極構造体では、単層より剥離強度もインピーダンスも優れた特性を得ることができる。

【0037】<ロ>多層電極構造体の試料の測定結果  
剥離強度の測定方法は、集電材の表面に作製された電極層にセロテープ（登録商標）を貼り付け、引き剥がすことにより、電極層がセロテープに付着して集電材から剥離する。この剥離量により剥離強度をランク付けすることができる。図9は、電極層がセロテープに付着した状態（写真から起こした図）を示している。図9（A）は電極層の上層部のほんの一部が薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランクaとする。図9（B）は電極層の中層部から薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランクbとする。図9（C）は電極層が集電材から完全に剥離した状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランクcとする。

【0038】インピーダンス測定法は、集電体の上に形成した電極を、直径2cm、厚さ5mmの銅板に挟み、上下より4.5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で押さえ、交流10KHzの抵抗値をインピーダンスアナライザを使用して測定した。

【0039】同一の試料番号で赤外線加熱と熱風加熱の試料を対比すると、何れの試料においても、剥離強度は、赤外線照射が全てランクaであり、温風加熱が全てランクbであり、赤外線照射の方が1ランク上の剥離強度を有した。また、インピーダンスも、赤外線照射をした方がインピーダンスが小さく、特に、試料2は、赤外線の方が2桁値が小さいことを示している。

【0040】以下に、イオン導電性ポリマーで被着する電極材料について説明する。

【0041】<イ>イオン導電性ポリマーで被着し電極層

図1では、粉状電極活物質11がLiCoO<sub>2</sub>のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着する過程を示している。被着するとは、イオン導電性ポリマー12と粉状電極活物質11全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー12が粉状電極活物質11の表面に被着して、イオン導電性ポリマー12で覆うことである。粉状電極活物質11は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー12で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。被着したイオン導電性ポリマー12の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。なお、イオン導電性ポリマーで被着し電極構造体に関する発明は、本出願人が先に出願している発明（特願平11-262501号、特願平11-262502号）に記載されている。

【0042】なお、粉状電極活物質11や粉状導電物質14などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。又は、多数の物質が集合した状態を云う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0043】<ロ>粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料やπ共役導電性高分子材料などが使用できる。例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0044】上記カルコゲン化合物としては、FeS<sub>2</sub>、TiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、MnO<sub>2</sub>などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>M<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>（但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、0.05≤x≤1.10、0.5≤y≤1.0である。）で表せるリチウム複合酸化物、LiNiO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下600℃～1000℃の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【0045】また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【0046】また、π共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ-ρ（バラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【0047】特に、非水電解液1次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

【0048】また、非水電解液電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コーケス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

## 【0049】&lt;ハ&gt;粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

## 【0050】&lt;ニ&gt;イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を0.1M(モル/1)以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で $10^{-8}$ S(ジーメンス)/cmの電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を0.8M~1.5Mの濃度と溶解し、室温で $10^{-3}$ S/cm~ $10^{-5}$ S/cmの電気伝導性を示すものである。

【0051】リチウム塩とは、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{S}\text{O}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{O}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0052】イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものであり、また、その原料自体がポリマーのものもある。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

【0053】以下、電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法を説明する。

## 【0054】&lt;イ&gt;電極構造体の製造方法

電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法は、図10のようにイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを相互に押圧摺動する。この際、イオン導電性ポリマーを微量にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

## 【0055】&lt;ロ&gt;押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー12と粉状物質11の混合物10を相互に押しつけながら摺動する(ずらせる)動作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回転し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

## 【0056】&lt;ハ&gt;押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図11に示す。イオン導電性ポリマー12と粉状物質11の混合物10、又はその混合物と溶剤などを入れた混合物10を容器21に入れ、主ブレード22を回転する。容器21の底211と主ブレード22の底面とは間隙を有し、主ブレード22を回転することにより、混合物10の一部は、容器の底211と主ブレード22の間に入り、押圧摺動され、練

り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー12を粉状物質11に被着させる。押圧摺動混練装置2は、ディスパープレード23を容器21内に備え、ディスパープレード23を高速回転して、押圧摺動された混合物10を分散する。

## 【0057】&lt;ニ&gt;容器

容器21は、混合物10を押圧摺動して、攪拌するための混合物10を入れるものである。容器21の底面は、一部が低い低部2111を有し、低部2111から周辺

10部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底211を形成し、その低部2111の角度は、例えば120度とする。容器の底211は、耐摩耗性を持ち、例えば、SUSを用い、タンゲステンやカーバイドで溶射して形成される。なお、底面にこのような低部2111を複数個形成しても良い。

## 【0058】&lt;ホ&gt;主ブレード

主ブレード22は、容器21の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード

20 22は、例えば図11(B)のように、容器21の低部2111に対応した位置に軸が取り付けられ、低部2111から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード22の刃の本数は、図11(B)のように、中央部から2枚取り付けられたものでも、それより多く、10枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【0059】主ブレードの主軸221を駆動する主モータ222の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば120RPM以下とする。

30 【0060】容器21の底面と主ブレード22の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば15mm以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置2の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【0061】主ブレード22の進行方向(押圧摺動方向)の面は、容器21の底面に対する押圧角θが鋭角を成すように形成される。例えば図11(C)のように、主ブレード22の断面が逆台形の場合、押圧角は3度~70度とする。また、主ブレード22の断面は、図11(D)のように、円形、丸いコーナー形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、SUSを用い、タンゲステンやカーバイドで溶射して形成される。

【0062】主ブレード22の進行方向(押圧摺動方向)と反対の方向の面は、底面に対してほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸221を逆回転すると、混合物10を主軸221の周りに集めることができる。

【0063】なお、底面に複数の低部2111が有れば、主ブレード22の中心部もその個数に対応した低部

の位置に配置される。

**【0064】<ヘ>ディスパークレード**

ディスパークレード23は、主ブレード22で押圧摺動された混合物10を分散するものである。ディスパークレード23は、混合物10を分散できる位置に配置され、1000~4000回/分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質11の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー12やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。

**【0065】**

**【発明の効果】**本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>集電材への付着性のよい多層電極構造体を得ることができる。

<ロ>また、抵抗が低い多層電極構造体を得ることができる。

<ハ>また、付着性がよく、抵抗が低い多層電極層の電池や電気二重層キャパシターを得ることができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**各種の多層電極構造体の構造を示す図

20

**【図2】**他の多層電極構造体の構造を示す図

21

**【図3】**電極構造体の作製の概要図

22

**【図4】**熱風加熱装置の概要図

23

**【図5】**赤外線照射装置の概要図

24

**【図6】**熱風と赤外線による混合物の乾燥の説明図

25

**【図7】**電池の構造を示す図

26

**【図8】**電気二重層キャパシターの構造を示す図

27

**【図9】**剥離強度のレベルを示す図

28

**【図10】**イオン導電性ポリマーを被着する説明図

29

**【図11】**押圧摺動混練装置の説明図

30

**【図12】**密着装置の説明図

31

**【符号の説明】**

32

1・・・電極構造体

33

11・・・電極材料

12・・・イオン導電性ポリマー

13・・・集電材

14・・・粉状導電物質

15・・・セバレータ

16・・・電解液

17・・・バインダー

18・・・電極層

181・・・第1電極層

182・・・第2電極層

19・・・溶剤

2・・・押圧摺動混練装置

21・・・容器

22・・・主ブレード

23・・・ディスパークレード

3・・・混合器

31・・・混合物

4・・・密着装置

5・・・赤外線照射装置

51・・・赤外線発生器

52・・・赤外線

53・・・赤外線透過隔壁

54・・・筐体

55・・・溶剤回収器

56・・・ファン

57・・・外気

58・・・コンベア

6・・・熱風加熱装置

61・・・熱風吹出口

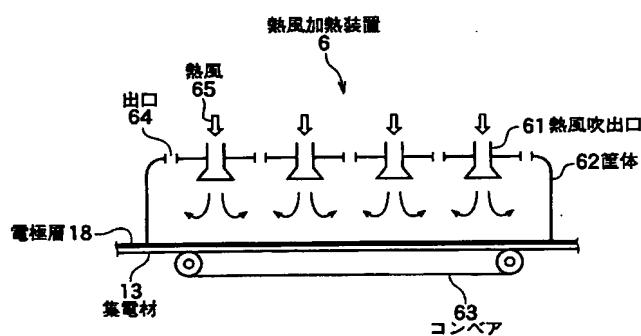
62・・・筐体

63・・・コンベア

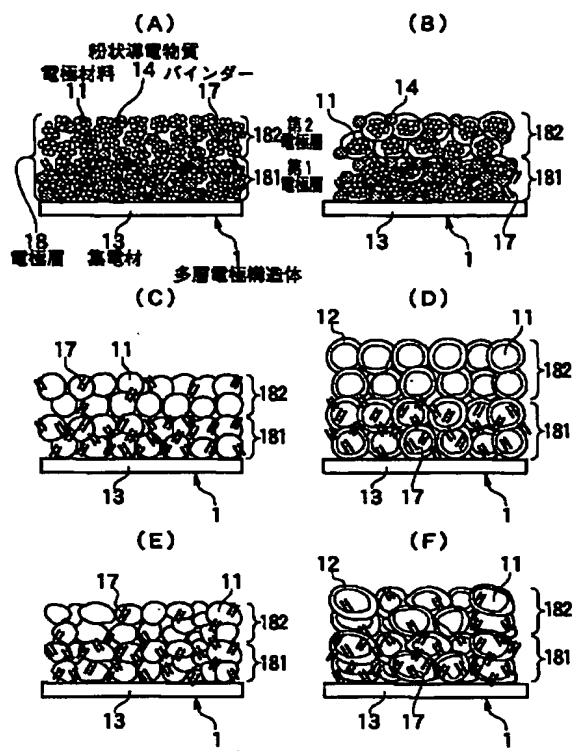
64・・・出口

65・・・熱風

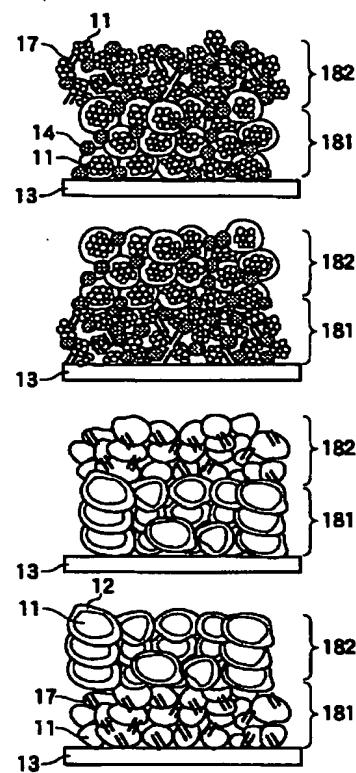
【図4】



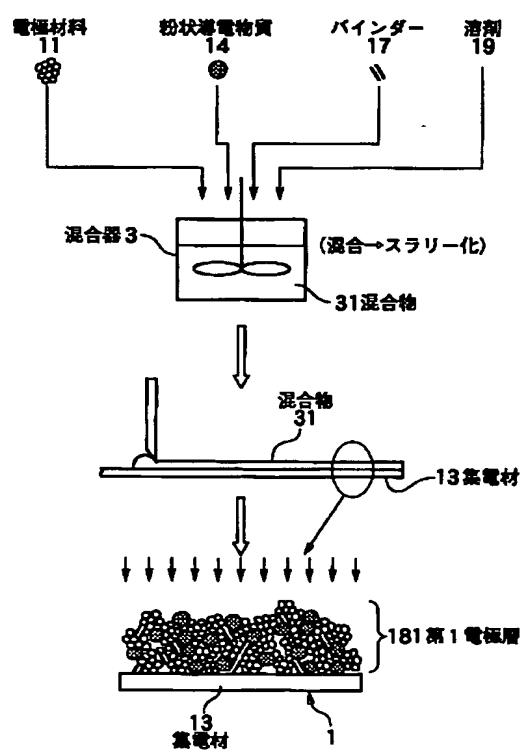
【図1】



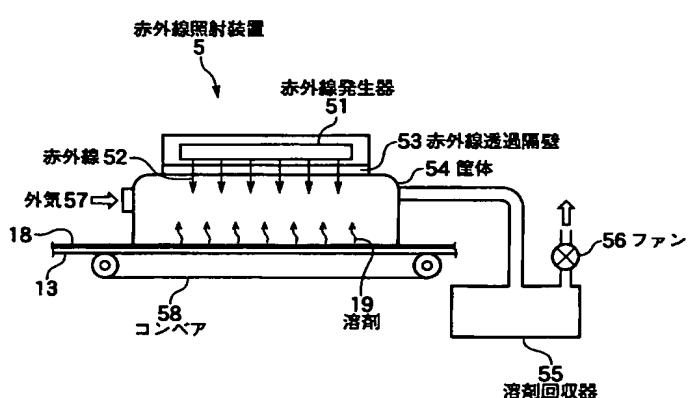
【図2】



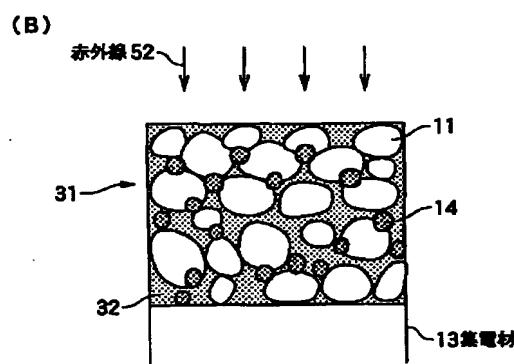
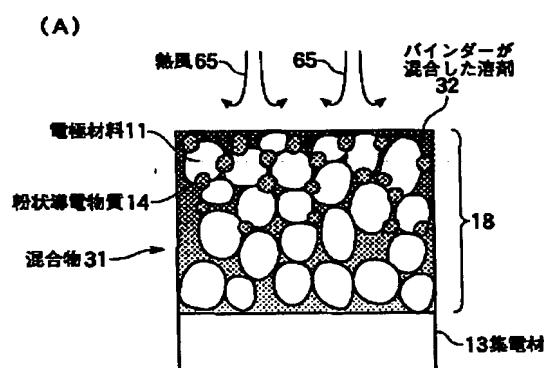
【図3】



【図5】

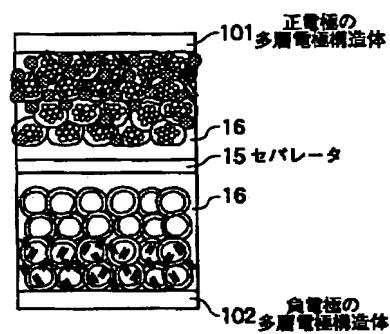


【図6】

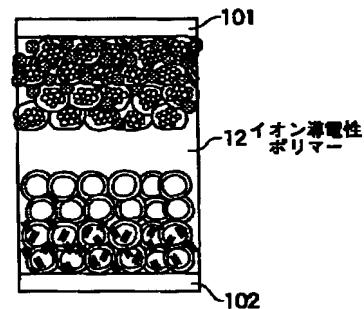


【図7】

(A)

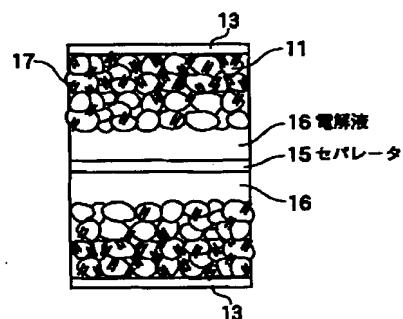


(B)

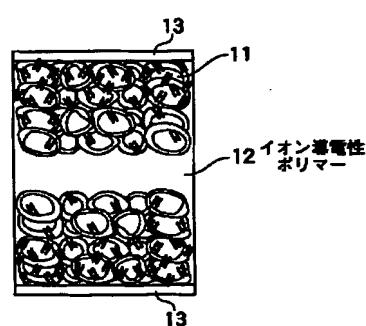


【図8】

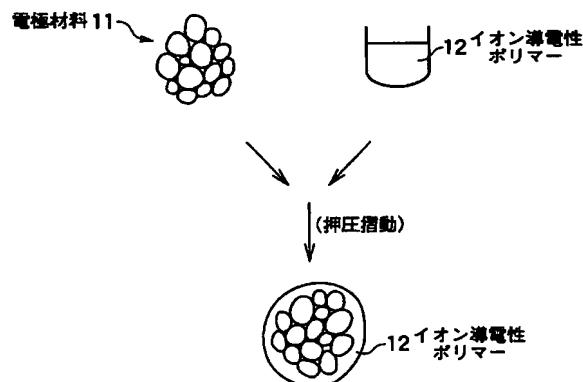
(A)



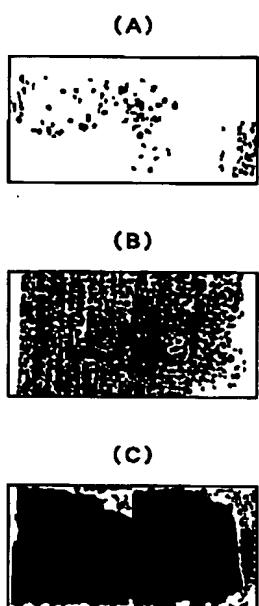
(B)



【図10】

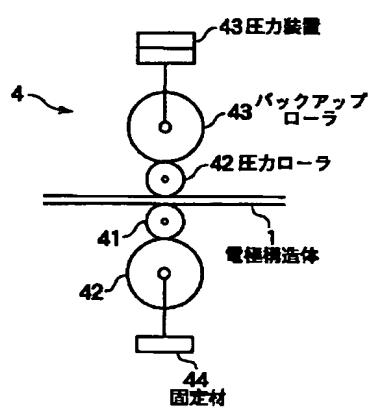
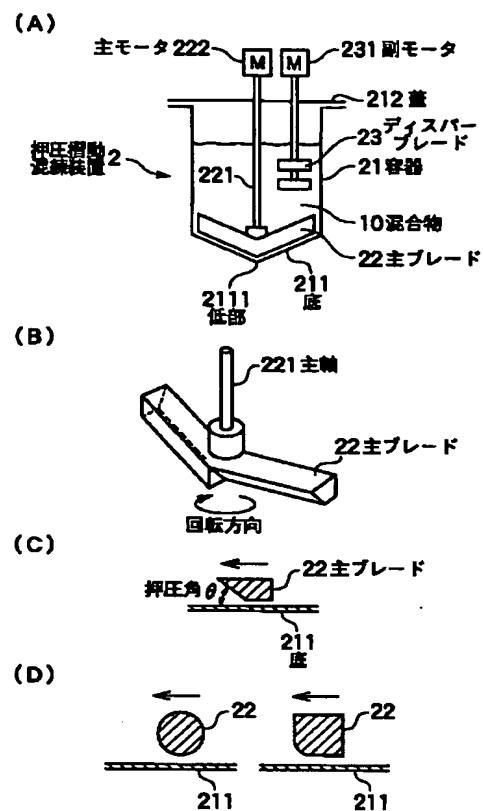


【図9】



【図12】

【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
// H 01 M 6/16

識別記号

F I  
H 01 G 9/00

テマコト<sup>®</sup> (参考)

301A

(72) 発明者 清水達夫  
東京都千代田区紀尾井町4-13 シーアイ  
テクノセールス株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_ *Small Print* \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspiC)